

## A Influência do Cerne do Eucalipto na Produção de Pasta para Papel

Ana Lourenço, Jorge Gominho e Helena Pereira

UTL. Instituto Superior de Agronomia. Centro de Estudos Florestais. Departamento de Engenharia Florestal. Tapada da Ajuda, 1349-017 LISBOA

**Resumo.** A presença de cerne nas árvores utilizadas na produção de pasta para papel diminui a qualidade da matéria-prima por influenciar negativamente os processos de transformação devido principalmente à acumulação de extractivos. Selecionou-se uma árvore de *Eucalyptus globulus* com 18 anos com elevado conteúdo em extractivos no cerne comparativamente ao borne (9,8% vs. 3,9%) para estudar a influência do cerne na deslenhificação kraft a 170°C durante vários tempos de reacção (1 a 95 min). O cerne tem um teor similar em lenhina total (23,5% vs. 24,3%) mas a deslenhificação foi mais difícil comparativamente ao borne: por exemplo, após 95 min, as pastas de cerne apresentaram maior teor em lenhina residual (3,0% vs. 1,2%) e menores rendimentos (52,4% vs. 56,7%). Em termos de cor, a deslenhificação reduziu a luminosidade do material comparativamente à madeira. No entanto, as pastas de borne são mais luminosas, com valores de L\* entre 73 a 77% enquanto que as de cerne variaram entre 62 a 76%. Não se verificaram diferenças entre as pastas de cerne e de borne nos parâmetros de cor a\* e b\*.

\*\*\*

### Introdução

*Eucalyptus globulus* é uma das espécies mais usadas na produção de pasta para papel devido à elevada produtividade e qualidade dos papéis produzidos (PATT *et al.*, 2006; KOJIMA *et al.*, 2008; SANTOS *et al.*, 2006; MIRANDA *et al.*, 2003; VALENTE *et al.*, 1993). Para a produção de pasta, uma das variáveis importantes é a presença de cerne devido ao seu conteúdo em extractivos e ao impacto negativo da acumulação dos extractivos durante o processo (PEREIRA *et al.*, 2003). O cerne é formado no centro do tronco das árvores, a partir de determinada idade ou condições. Contém apenas células mortas, de onde as substâncias fisiológicas foram removidas (por ex. o amido) ou transformadas em substâncias de protecção (FENGEL and WEGENER, 1989). A presença do cerne é negativa quer durante a produção de pasta quer durante a formação das folhas, em particular no que respeita os extractivos, pois estes depositam-se no equipamento causando problemas de "pitch" e "stickies" (KAI, 1991; CAMPBELL *et al.*, 1990; HIGGINS, 1984; del RIO *et al.*, 1998), aumentam o consumo de reagentes, reduzindo o rendimento em pasta e o grau de brancura (HIGGINS, 1984). Esta correlação negativa entre os extractivos e o rendimento foi comprovada por diversos autores para o eucalipto (MIRANDA *et al.*, 2006; MIRANDA *et al.*, 2007; GOMINHO, 2003; MARIANI *et al.*, 2005) e também para o pinheiro bravo (ESTEVES *et al.*, 2005).

A cor da madeira é também uma qualidade importante e está relacionada com os compostos químicos, em particular com os extractivos, tal como referido por MORI *et al.* (2004) para diferentes clones de eucalipto ou NZOKOU *et al.* (2006) para o *Quercus rubra*, *Pinus resinosa* e *Prunus serotina*.

O principal objectivo da produção de pasta é remover a lenhina mas pouco se sabe sobre o comportamento do cerne durante a deslenhificação, em particular na madeira de *Eucalyptus globulus*. Neste trabalho estudou-se o comportamento da deslenhificação ao longo de diferentes tempos de reacção a uma temperatura de 170°C, determinando a perda de massa ao longo do tempo e tendo particular atenção ao conteúdo em lenhina residual e à variação de cor das pastas.

## Material e métodos

### *Caracterização da amostragem*

O material usado neste estudo provem de uma árvore de *Eucalyptus globulus* de 1ª rotação, com 18 anos de idade, de uma plantação estabelecida em 1986 com compasso 3m x 3m na Quinta do Furadouro, Óbidos (MIRANDA *et al.*, 2006; MADEIRA *et al.*, 2002). A árvore pertencia a um ensaio de irrigação e fertilização estabelecido pela StoraEnso, e foi caracterizada como tendo 27,7 cm de diâmetro à altura do peito e 36,1 m de altura, tendo sido escolhida para este trabalho por apresentar o maior conteúdo em extractivos no borne (3,9%) e no cerne (9,8%) (MIRANDA *et al.*, 2006). O cerne a 1,3 m de altura representou 69,3% da área da secção transversal do tronco. Do toro correspondente a 1,3 m foi removido um disco com 10 cm de espessura e o borne e o cerne foram separados manualmente após identificação com alaranjado de metilo (GOMINHO, 2003).

### *Caracterização da madeira de cerne e de borne*

A determinação do conteúdo em lenhina Klason e solúvel foi efectuado segundo as Norma Tappi 222 om-02 e Tappi UM 250 em madeira de borne e de cerne moídos, crivados (fracção 40-60 mesh). Na determinação da cor, o material obtido durante os diferentes tempos de cocção foram moídos num moinho ultracentrífugo com uma malha de saída de 0,12 mm de modo a homogeneizar a estrutura do material e a cor determinada num espectrofotómetro Minolta CM-3630 de acordo com os parâmetros  $L^*a^*b^*$  da escala CIE e também os parâmetros croma ( $C^*$ ) e hue ( $h$ ).

### *Produção de pasta*

Produziram-se diferentes pastas kraft a partir da fracção 20-40 mesh de madeira de borne e de cerne usando microdigestores de 100 ml colocados em rotação num banho de óleo com temperatura controlada. As condições de cocção isotérmica foram as seguintes: 5 g peso seco, razão licor-madeira (mL/g) 4:1; sulfididez 30% (%  $\text{Na}_2\text{O}$ ); alcali activo 20% (%  $\text{Na}_2\text{O}$ ); temperatura de cozimento 170°C. Estimou-se em 5 min o tempo necessário para o aquecimento até 170°C do conjunto microdigestor, licor e pasta e a partir do qual se considerou a seguinte série de tempos de reacção: 1, 3, 5, 10, 15, 20, 35, 35, 50, 65, 80 e 95 min. Os microdigestores foram removidos e arrefecidos em gelo e as amostras lavadas com 2L de água quente desionizada para a remoção completa do licor e desfibradas num desfibrador de ultra sons durante 3 min e secas em ambiente controlado (55% humidade relativa e 25°C, Tappi 402 os-70). Os rendimentos totais foram calculados nas amostras após

secagem até peso constante a  $100 \pm 2^\circ\text{C}$ . Todos os ensaios foram replicados e uma tolerância de 0,5 pontos foi tida como limite para a aceitação entre as diferentes réplicas.

### *Caracterização do material deslenhificado*

Antes da caracterização química e óptica, as amostras deslenhificadas foram extractadas num sistema Soxhlet com etanol e água (80/20 v/v), segundo a adaptação da norma Tappi 204 cm-97, e moídas tal como no caso da madeira, de forma a homogeneizar o material pois nos primeiros tempos de cocção a estrutura da madeira ainda se mantém. Foram calculados os valores delta ( $\Delta$ ) dos parâmetros ópticos  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  através da seguinte fórmula:

$$\Delta n^* = n^*_{amostra} - n^*_{madeira}, \text{ em que o n representa cada parâmetro.}$$

## Resultados e discussão

### *Caracterização química da madeira*

A caracterização do material usado neste estudo encontra-se na Tabela 1. O cerne apresentou maior teor em extractivos (9,8% vs. 3,9%), em particular os extractáveis em etanol que representaram quase 70% do total de extractivos. Estes resultados estão de acordo com os reportados por GOMINHO (2003) para mesma espécie com 9 anos de idade, onde os extractivos em etanol variaram de 1,8% a 5,4% no cerne e de 1,9% a 4,3% no borne. Estas diferenças foram também referidas para outras espécies, por exemplo para *E. pilularis*, respectivamente 8,4% e 2,9% (HIGGINS, 1984). Para a madeira, SILVA *et al.* (2005) referem 4,0% e 6,3% correspondentes a extractivos totais respectivamente em árvores com 10 e 20 anos, o que mostra a influência da maior percentagem de cerne nas árvores mais velhas.

**Tabela 1** - Caracterização química e da cor da madeira de borne e de cerne de *E. Globulus*

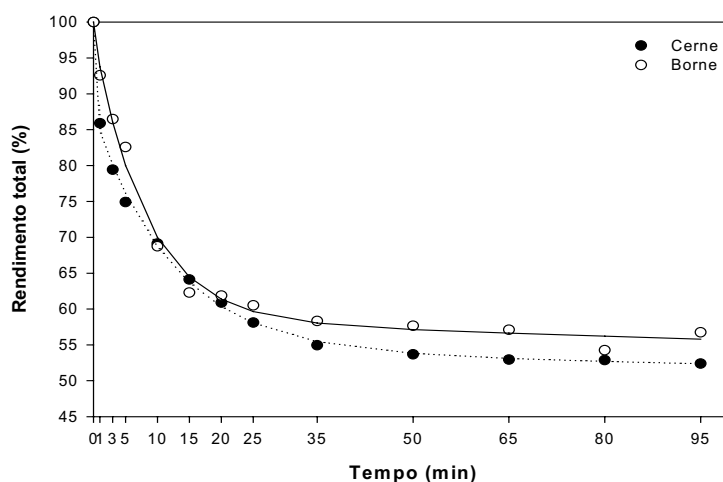
	Borne	Cerne
<b>Extractivos (% Madeira seca)</b>		
Diclorometano	0,1	0,3
Etanol	2,0	6,8
Água	1,8	2,7
<b>Total</b>	<b>3,9</b>	<b>9,8</b>
<b>Lenhina (% Madeira seca)</b>		
Solúvel	3,7	3,6
Klason	20,6	19,9
<b>Total</b>	<b>24,3</b>	<b>23,5</b>
<b>Cor</b>		
$L^*$	82,9	82,9
$a^*$	2,9	3,0
$b^*$	13,9	16,6
C	14,2	78,3
$h$	16,8	79,9

O conteúdo em lenhina foi semelhante no borne e no cerne, com respectivamente 24,3% e 23,5%, próximos dos já reportados por outros autores para o eucalipto, por exemplo 21,6% (PATT *et al.*, 2006, GILARRANZ *et al.*, 1999) ou 25,5% (MIRANDA e PEREIRA, 2002a). O facto de a madeira desta espécie conter um menor conteúdo em lenhina comparativamente a outras espécies, como por exemplo a *E. grandis* (30,0%) (COTTERILL e MACRAE, 1997), torna-a favorável para a produção de pasta.

Relativamente à cor, é nos valores do parâmetro  $b^*$  que se encontram as diferenças entre a madeira de borne e de cerne (Tabela 1), i.e, o cerne é mais amarelo (16,6 vs. 13,9). Em relação ao ângulo,  $h$ , os seus valores encontram-se no quadrante do vermelho-amarelo com valores semelhantes nas duas regiões, mas o cerne apresenta maiores valores de croma (16,8 vs. 14,2). Estes valores são próximos dos obtidos por VACLAY *et al.* (2008) para o borne e cerne de *E. dunnii*, mas MORI *et al.* (2005) obteve maiores diferenças entre as duas regiões em clones de eucalipto, relativamente ao parâmetro  $b^*$  (22 vs. 18),  $a^*$  (9-13 vs. 4-7),  $L^*$  (81 vs. 70),  $h$  (63,4 vs. 77,2) e  $C^*$  (25,1 vs. 21,4).

#### Caracterização do material deslenhificado

O rendimento médio das pastas após 95 min de reacção foi de 55% (Figura 1), valor semelhante ao encontrado por outros autores. Por exemplo, SIMÃO *et al.* (2005) reportaram valores de 55,0%, MIRANDA e PEREIRA (2002a, b, c) 52,2% a 58,5% e WALLIS *et al.* (1996) 54,4%. O cerne apresentou menores rendimentos (52,4% vs. 56,4%), devido ao maior conteúdo em extractivos. O mesmo fenómeno já foi evidenciado por MIRANDA *et al.* (2007) para a mesma espécie, respectivamente 48,3% e 54,1% para o cerne e borne, e LOURENÇO *et al.* (2008) usando *Acacia melanoxylon* refere valores de 52,9% e 56,2%.



**Figura 1** - Efeito da temperatura e das condições de cocção no rendimento total das amostras de borne e cerne de *E. Globulus*

Na Tabela 2 apresentam-se os valores de lenhina residual nas pastas de borne e cerne para os vários tempos de cozimento. Tal como esperado, o conteúdo em lenhina residual foi mais elevado nas pastas de cerne comparativamente às de borne desde os 10 min e manteve-se até aos 95 min onde atingiu 3,0%, cerca de três vezes mais que no borne.

**Tabela 2** - Valores de lenhina residual (% da amostra seca) na madeira de borne e de cerne durante o processo de deslenhificação (média de duas amostras)

Tempo (min)	Borne			Cerne		
	Lenhina (% amostra seca)			Lenhina (% amostra seca)		
	Solúvel	Klason	Total	Solúvel	Klason	Total
Madeira	3,7	20,6	24,3	3,6	19,9	23,5
1	3,7	19,3	23,0	3,8	18,8	22,6
3	3,3	18,1	21,4	3,2	17,3	20,5
5	3,3	16,2	19,5	3,2	15,0	18,2
10	2,3	9,2	11,6	2,4	11,9	14,3
15	1,8	9,2	11,0	2,0	8,8	10,8
20	1,5	6,6	8,1	1,4	7,5	8,9
25	1,1	2,8	3,9	1,4	4,8	6,2
35	0,7	2,7	3,4	0,9	3,8	4,7
50	0,7	1,4	2,1	0,8	3,2	4,0
65	0,7	1,0	1,6	0,6	3,1	3,7
80	0,7	0,6	1,3	0,6	2,9	3,5
95	0,8	0,3	1,2	0,7	2,3	3,0

As cor das amostras ao longo da deslenhificação é apresentada na Tabela 3. Os resultados mostram uma variação de cor nos primeiros 20 min devido à formação de cromóferos (BIERMAN, 1996), a partir do qual permanece constante. Comparativamente à madeira, todas as amostras são mais escuras, mais vermelhas e mais azuladas. As amostras de cerne são mais escuras que as de borne (67 vs. 75, no último tempo de cocção), mas relativamente aos outros parâmetros não se verificaram diferenças. A literatura é escassa no que se refere à cor de pastas produzidas a partir de borne e cerne. LOURENCO *et al.* (2008) em pastas de *A. melanoxylon* obteve diferenças na luminosidade (respectivamente 45-60 e 60-75), mas valores semelhantes de  $a^*$  (próximo de 5) e  $b^*$  (10-15). LACHENAL *et al.* (2005) refere para pastas kraft de resinosas,  $L^*$  variando de 68 a 71,  $a^*$  de 5 a 7 e  $b^*$  de 17 a 20.

**Tabela 3** - Resultados da medição de cor nas amostras de borne e cerne ao longo da deslenhificação

Tempo (min)	Borne					Cerne				
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$h$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$h$
Madeira	82,9	2,9	13,9	14,2	78,3	82,9	3,0	16,6	16,8	79,9
1	76,3	4,1	19,3	19,7	78,0	75,2	3,1	22,0	22,2	82,1
3	77,0	3,1	20,0	20,3	81,2	75,8	1,7	23,0	23,1	85,9
5	77,0	3,6	19,2	19,5	79,3	74,5	2,6	19,9	20,0	82,7
10	73,3	4,6	16,2	16,9	74,1	69,7	4,0	17,2	17,7	76,8
15	73,2	4,6	14,9	15,6	72,8	67,9	4,8	16,1	16,8	73,6
20	74,0	5,4	15,1	16,0	70,3	67,2	5,0	15,5	16,3	71,9
25	74,1	5,9	15,1	16,2	68,6	65,8	5,0	15,1	15,9	71,8
35	74,0	5,3	14,0	14,9	69,3	65,3	4,8	14,2	15,0	71,3
50	73,0	5,8	14,2	15,4	67,8	63,6	4,8	13,8	14,6	70,9
65	73,4	4,9	13,4	14,3	70,0	61,9	4,9	14,4	15,2	71,1
80	73,6	4,1	13,0	13,6	72,4	63,4	4,7	14,1	14,8	71,6
95	74,5	5,0	13,9	14,8	70,3	66,5	4,8	14,1	14,9	71,1

## Conclusões

O cerne de eucalipto com 18 anos é caracterizado por conter mais extractivos totais relativamente ao borne (9,8% vs. 3,9%) e conteúdo em lenhina total semelhante (cerca de 24%). Relativamente à cor, as diferenças encontram-se apenas quanto ao parâmetro  $b^*$ , sendo o cerne mais amarelo (16,6 vs. 13,9). Ao longo do processo de deslenhificação, as amostras de cerne apresentaram menores rendimentos (52,4% vs. 56,4% ao fim de 95 min) e maior teor em lenhina residual (3,0% vs. 1,2%). Durante a deslenhificação as amostras ficaram mais escuras, mais vermelhas e azuis comparativamente à madeira. As pastas de cerne apresentaram-se mais escuras que as borne (67 vs. 75).

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Eng<sup>a</sup> Clara Araújo (StoraEnso) pela cedência do material a analisar e à Fundação para a Ciência e Tecnologia através da bolsa de doutoramento concedida à primeira autora (SFRH/BD/40060/2007).

## Referências bibliográficas

- BIERMAN, C.J., 1996. *Handbook of pulping and papermaking*. 2<sup>a</sup> Edition. Academic Press Limited. California. Pp. 753.
- CAMPBELL, A.G., KIM, W., KOCH, P., 1990. Chemical variation in lodgepole pine with sapwood/heartwood stem height and variety. *Wood Fiber Sci.* **22**(1): 22-30.
- COTTERILL, P., MACREA, S., 1997. Improving Eucalyptus pulp and paper quality using genetic selection and good organization. *Tappi J.* **80**(6): 82-89.
- DEL RÍO, J.C., GUTIÉRREZ, A., GONZÁLEZ-VILA, F., MARTÍN, F., ROMERO, J., 1998. Characterization of organic deposits produced in the kraft pulping of *Eucalyptus globulus* wood. *J. Chromatogr. A.* **823**: 457-465.
- ESTEVES, B., GOMINHO, J., RODRIGUES, J.C., MIRANDA, I., PEREIRA, H., 2005. Pulping yield and delignification kinetics of heartwood and sapwood of maritime pine. *J. Wood Chem. Technol.* **25**: 217-230. doi: 10.1080/02773810500366656.
- FENGEL, D., WEGENER, G., 1989. *Wood chemistry. ultrastucture. reaction*. Walter de Gruyter. New York. pp 602.
- GILARRANZ, M.A., RODRÍGUEZ, F., SANTOS, A., OLIET, M., GARCIA-OCHOA, F., TIJERO, J., 1999. Kinetics of *Eucalyptus globulus* delignification in a methanol-water medium. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**: 3324-3332.
- GOMINHO, J., 2003. Variação do cerne no eucalipto e sua influência na qualidade da madeira para produção de pasta para papel. Dissertação de Doutoramento. Universidade Técnica de Lisboa. Instituto Superior de Agronomia. Lisboa. pp 264.
- HIGGINS, H.G., 1984. Pulp and paper. In: *Eucalyptus for wood production*. Ed. W.E. HILLS and A.G. BROWN. CSIRO/Academic Press. Australia. Pp. 289-312.
- KAI, Y., 1991. Chemistry of extractives. In *Wood and cellulosic chemistry*. Ed. D. N. S. HON and N. SHIRAISHI MARCEL DEKKER. INC. New York. pp 215-251.
- KOJIMA, Y., ISAJI, S., YOON, S., ONA, T., 2008. Selection criteria of *Eucalyptus globulus* Labill. for production of chemithermomechanical pulps (CTMP). *Holzforschung* **62**: 71-76. doi: 10.1515/HF.2008.010.
- LACHENAL, D., CHIRAT, C., BENATTAR, N., HAMZEH, Y., MARLIN, N., MATEO, C., BROCHIER, B., 2005. Influence of pulp colour on bleachability. Ways to improve the bleaching response of alkaline pulp. *ATIP*. **59**(3): 6-11.



- LOURENÇO, A., BAPTISTA, I., GOMINHO, J., PEREIRA, H., 2008. The influence of heartwood on the pulping properties of *Acácia melanoxylon* wood. *J. Wood Sci.* Electronically available. Doi: 10.1007/s10086-008-0972-6.
- MADEIRA, M.V., FABIÃO, A., PEREIRA, J.S., ARAÚJO, M.C., RIBEIRO, C., 2002. Changes in carbon stocks in *Eucalyptus globulus* Labill. Plantations induced by different water and nutrients availability. *For. Ecol. Manage.* **171**: 75-85.
- MARIANI, S., TORRES, M., FERNANDEZ, A., MORALES, E., 2005. Effects of *Eucalyptus nitens* heartwood in kraft pulping. *Tappi J.* **4**(2): 8-10.
- MIRANDA, I., PEREIRA, H., 2002a. Variation of pulpwood quality with provenances and site in *Eucalyptus globulus*. *Ann. For. Sci.* **59**: 283-291.
- MIRANDA, I., PEREIRA, H., 2002b. The variation of chemical composition and pulping yield with age and growth factors in young *Eucalyptus globulus*. *Wood Fiber Sci.* **34**(1): 140-145.
- MIRANDA, I., PEREIRA, H., 2002c. Kinetics of ASAM and Kraft pulping of Eucalyptus Wood (*Eucalyptus globulus*). *Holzforschung.* **56**: 85-90.
- MIRANDA, I., TOMÉ, M., PEREIRA, H., 2003. The influence of spacing on wood properties for *Eucalyptus globulus* Labill pulpwood. *Appita J.* **56**(2): 140-144.
- MIRANDA, I., GOMINHO, J., LOURENÇO, A., PEREIRA, H., 2006. The influence of irrigation and fertilization on heartwood and sapwood contents in 18-years-old *Eucalyptus globulus* trees. *Can. J. For. Res.* **36**: 2675-2683.
- MIRANDA, I., GOMINHO, J., LOURENÇO, A., PEREIRA, H., 2007. Heartwood, extractives and pulp yield of three *Eucalyptus globulus* clones grown in two sites. *Appita J.* **60**(6): 485-488, 500.
- MORI, CLSO, LIMA, J.T., MORI, F.A., TRUGILHO, P.F., GONCALEZ, J.C., 2005. Caracterização da cor da madeira de clones de híbridos de *Eucalyptus* spp. *Cerne, Lavras.* **11**(2): 137-146.
- MORI, CLSO, MORI, F.A., LIMA, J.T., TRUGILHO, P.F., OLIVEIRA, A.C., 2004. Influência das características tecnológicas na cor da madeira de eucaliptos. *Ciência Florestal. Santa Maria* **14**(2): 123-132.
- NZOKOU, P., KAMDEM, D.P., 2006. Influence of wood extractives on the photo-discoloration of wood surfaces exposed to artificial weathering. *Industrial Applications* **31**(5): 426-434.
- PATT, R., KORDSACHIA, O., FEHR, J., 2006. European hardwoods versus *Eucalyptus globulus* as a raw material for pulping. *Wood Sci. Technol.* **40**: 39-48. Doi: 10.1007/s00226-005-0042-9.
- PATT, R., KORDSACHIA, O., FEHR, J., 2006. European hardwoods versus *Eucalyptus globulus* as a raw material for pulping. *Wood Sci. Technol.* **40**: 39-48. Doi: 10.1007/s00226-005-0042-9.
- PEREIRA H., GRAÇA J., RODRIGUES J.C., 2003. Wood chemistry in relation to quality. In: BARNETT, J. R. & JERONIMIDIS, G. (Eds). Wood quality and its biological basis. CRC Press, Blackwell Publishing, Oxford, Cap. 3, pp 53-83.
- SANTOS, A.J.A., ANJOS, O.M.S., SIMÕES, R.M.S., 2006. Papermaking potencial of *Acacia dealbata* and *Acacia melanoxylon*. *Appita J.* **59**(1): 58-64.
- SILVA, J.C., de MATOS, J.L.M., OLIVEIRA, J.T.S., EVANGELISTA, W.V., 2005. Influência da idade e da posição ao longo do tronco na composição química da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill Ex. Maiden. *Revista Árvore* **29**(3). Sociedade de Investigações Florestais. Viçosa. Brasil. pp. 455-460.
- SIMÃO, J.P.F., EGAS, A.P.V., BAPTISTA, C.M.S.G., CARVALHO, M.G., CASTRO, J.A.A.M., 2005. Evolution of methylglucuronic and hexenuronic acid contents of *Eucalyptus globulus* pulp during kraft delignification. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**: 2990-2996.
- VACLAY, J.K., HENSON, M., PALMER, G., 2008. Color variation and correlations in *Eucalyptus dunnii* sawnwood. *J. Wood Sci.* **54**: 431-435.
- VALENTE, C.A., 1993. O melhoramento do *Eucalyptus globulus* na Portucel: a melhor árvore para o melhor papel. *Estudos 3. Tecnocel.* Aveiro. pp 16-28.
- WALLIS, A.F.A., WEARNE, R.H., WRIGHT, P.J., 1996. Analytical characteristics of plantation eucalypt woods relating of kraft pulp yields. *Appita J.* **49**(6): 427-432.